

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 595 124 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 93116617.7

51 Int. Cl. 5: **C07C 209/36, B01J 21/18,
B01J 23/42, B01J 23/89**

22 Anmeldetag: 14.10.93

30 Priorität: 27.10.92 DE 4236203

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.05.94 Patentblatt 94/18

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI

71 Anmelder: **BAYER AG**

D-51368 Leverkusen(DE)

72 Erfinder: **Birkenstock, Udo, Dr.
Schnepersdelle 2**

D-40882 Ratingen(DE)

Erfinder: **Kipshagen, Walter, Dr.
Fichtestrasse 2a**

D-51377 Leverkusen(DE)

Erfinder: **Schmidt, Herbert**

Im Hederichsfeld 52

D-51379 Leverkusen(DE)

Erfinder: **Schulz, Thomas-Jörg, Dr.**

Paul-Löbe-Strasse 12

D-51373 Leverkusen(DE)

Erfinder: **Zirngiebl, Eberhard, Dr.**

Roggendorfstrasse 65

D-51061 Köln(DE)

54 Verfahren zur Herstellung von chlórsubstituierten aromatischen Aminen und von Katalysatoren.

57 Chlórsubstituierte aromatische Amine werden durch Hydrierung von chlórsubstituierten aromatischen Nitroverbindungen in Gegenwart eines Katalysators hergestellt, der Platin und Nickel und/oder Kobalt auf einem Aktivkohle-Träger enthält, wobei bei der Herstellung des Katalysators das Platin auf dem Aktivkohle-Träger gleichzeitig abgeschieden und reduziert worden ist. Weiterhin werden derartige Katalysatoren hergestellt, sowie Katalysatoren, die Edelmetalle auf einem Aktivkohle-Träger enthalten, wobei letztere auch zur Reduktion von Nitronaphthalinen oder Nitrotoluolen verwendet werden können.

EP 0 595 124 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von chlórsubstituierten aromatischen Aminen durch Hydrierung von chlórsubstituierten Nitroaromaten in Gegenwart eines Edelmetall-Katalysators und die Herstellung von Edelmetallkatalysatoren.

- Die Hydrierung von chlórsubstituierten aromatischen Nitroverbindungen zur Gewinnung der entsprechenden Amine in Gegenwart von Edelmetall-Verbindungen ist seit langem bekannt (siehe Ullmann, Encyclopädie der technischen Chemie, 5. Auflage, Band A2, Seite 46 (1985)). Ein wesentliches Problem bei der Durchführung dieser Reaktion ist die unerwünschte Entchlorierung, die zur Ausbeuteverringering an chlórsubstituiertem aromatischem Amin führt. Es gibt eine Vielzahl von Verfahren, die Chlorabspaltung möglichst niedrig zu halten, z.B. durch Verwendung selektiv wirkender Edelmetall-Katalysatoren wie
- Platin und Ruthenium auf Trägermaterialien (siehe EP-OS 73 105 und US-PS 4 760 187) und/oder die Verwendung von Zusätzen wie:
 - Ammoniak oder Morpholin (siehe DE-OS 2 743 610, US-PS 3 145 231 und US-PS 3 361 819) und
 - saurer Phosphorverbindungen (siehe DE-OS 2 615 079 und US-PS 4 020 107) und/oder durch partielle Katalysatorvergiftung (siehe US-PS 4 059 627).

- Weitere Möglichkeiten zur Beeinflussung der Aktivität und Selektivität von Edelmetall-Katalysatoren sind die Zugabe von Dotierungsmetallen wie:
- Silber, Nickel, Kupfer, Blei, Wismut oder Chrom (siehe US-PS 3 253 039) und
 - von Chrom(III)- und Nickel(II)-Salzen (siehe US-PS 3 546 297).

- Werden gleichzeitig Metalldotierungen und stickstoffhaltige Verbindungen zur Unterdrückung der Dechlorierungsreaktion eingesetzt, muß mit der erhöhten Bildung von 3,3',4,4'-Tetrachlorazobenzol (TCAB) und 3,3',4,4'-Tetrachlorazoxybenzol (TCAOB) gerechnet werden (siehe EP-OS 73 105, US-PS 4 760 187 und US-PS 3 291 032). Da TCAB und TCAOB toxisch sind, ist die Bildung dieser Produkte unerwünscht.

- Die Bildung von TCAB und TCAOB kann durch die Verwendung eines Katalysators zurückgedrängt werden, der Platin und Nickel und/oder Kobalt auf einem Aktivkohle-Träger enthält (siehe DE-OS 39 28 329).

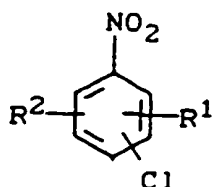
Bei den beschriebenen Verfahren werden Katalysatoren eingesetzt, die nach einer der folgenden Methoden erhalten wurden:

- Imprägnieren des Trägermaterials mit einer Edelmetallsalzlösung, gegebenenfalls mit anschließendem Verdampfen des Lösungsmittels und/oder Reduktion.
- Suspendieren des Trägermaterials in einer alkalischen Lösung und Zugabe einer Edelmetallsalzlösung, wobei Edelmetallhydroxid auf dem Trägermaterial ausfällt und gegebenenfalls anschließender Reduktion.
- Zugabe von Bicarbonat zu einer Lösung eines Edelmetallsalzes in Wasser, welches Trägermaterial suspendiert enthält, gegebenenfalls mit anschließender Reduktion.
- Aufsprühen einer Edelmetallsalzlösung auf das Trägermaterial, gegebenenfalls mit anschließender Reduktion.

Die bisher bekannten Verfahren und Katalysatoren zur Herstellung chlórsubstituierter aromatischer Amine sind noch nicht voll befriedigend hinsichtlich ihrer Selektivität und Aktivität.

- Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von chlórsubstituierten aromatischen Aminen durch Hydrierung von chlórsubstituierten aromatischen Nitroverbindungen in Gegenwart eines Katalysators gefunden, der Platin und Nickel und/oder Kobalt auf einem Aktivkohle-Träger enthält, das dadurch gekennzeichnet ist, daß bei der Herstellung des Katalysators das Platin auf dem Aktivkohle-Träger gleichzeitig abgeschieden und reduziert worden ist.

- Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren kann man beispielsweise chlórsubstituierte aromatische Nitroverbindungen der Formel (I)

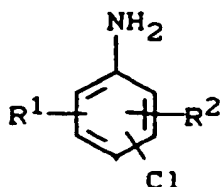


(I),

in der

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und jeweils Wasserstoff, Methyl oder Chlor bedeuten, hydrieren und so chlórsubstituierte aromatische Amine der Formel (II) erhalten

5



(II),

10 in der

R¹ und R² die bei Formel (I) angegebene Bedeutung haben.

Als chlosubstituierte aromatische Nitroverbindungen können in das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere o-, m- und/oder p-Nitrochlorbenzol, 2,4-, 2,5- und 3,4-Dichlornitrobenzol, 2,3,5- und 2,4,6-Trichlornitrobenzol und 2-Chlor-4-nitrotoluol eingesetzt und als chlosubstituierte aromatische Amine dementsprechend insbesondere o-, m- und/oder p-Aminochlorbenzol, 2,4-, 2,5- und 3,4-Dichloranilin, 2,3,5- und 2,4,6-Trichloranilin und 2-Chlor-4-amino-toluol erhalten werden. Es können auch beliebige Gemische chlorierter aromatischer Nitroverbindungen eingesetzt und so Gemische chlorierter aromatischer Aminoverbindungen erhalten werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise bei Temperaturen im Bereich 120 bis 160 °C, vorzugsweise 130 bis 150 °C und bei Drucken beispielsweise im Bereich von 10 bis 200 bar, vorzugsweise 80 bis 130 bar durchgeführt werden.

Vorzugsweise führt man das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart eines Lösungsmittels durch. Geeignet sind beispielsweise aliphatische Alkohole mit 1 bis 8 C-Atomen, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, Pentanol, Isopentanol, Hexanol und Isohexanol, und aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 10 C-Atomen, wie Benzol, Toluol und Xylol. Bevorzugt sind Isopropanol und Toluol.

Vorzugsweise führt man das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart einer basischen Verbindung durch. Besonders bevorzugt ist hier Ammoniak, das man gasförmig oder als Lösung, z.B. als Lösung in Wasser oder einem der obengenannten Lösungsmittel einsetzen kann. Das Ammoniak kann im Reaktionsgemisch beispielsweise in einer Menge von 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte chlosubstituierte aromatische Nitroverbindung, vorliegen. Vorzugsweise beträgt diese Menge 0,3 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,7 bis 1,5 Gew.-%. Bei kontinuierlicher Fahrweise, bei der z.B. Lösungsmittel, Reaktionswasser, Katalysator und/oder Wasserstoff zurückgeführt werden, wird mit diesen Komponenten auch noch vorhandener Ammoniak zurückgeführt, der dann gegebenenfalls durch Nachdosierung auf einen gewünschten Gehalt gebracht werden kann.

Der in das erfindungsgemäße Verfahren einzusetzende Katalysator kann beispielsweise 0,3 bis 7 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-%, Platin enthalten. Zusätzlich enthält er Nickel und/oder Kobalt, beispielsweise 1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% davon, bezogen auf vorhandenes Platin. Besonders bevorzugt sind Katalysatoren, die Platin und Nickel enthalten.

Das Aktivkohle-Trägermaterial für den Katalysator kann aus poröser und/oder nicht-poröser Aktivkohle bestehen,

Die Aktivkohle kann pflanzlichen oder tierischen Ursprungs und auf beliebige Weise aktiviert worden sein, beispielsweise mit Wasserdampf, Zinksulfat oder Phosphorsäure. Die Aktivkohle besteht vorzugsweise zu mindestens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Korngröße von weniger als 80 µm. Derartige Aktivkohlen sind im Handel erhältlich.

Es ist ein wesentliches Merkmal der vorliegenden Erfindung, daß bei der Herstellung des Katalysators das Platin auf dem Aktivkohle-Träger gleichzeitig abgeschieden und reduziert worden ist. Man kann hier beispielsweise so verfahren, daß man den Aktivkohle-Träger zunächst in Wasser anschlämmt, dann ein wasserlösliches Reduktionsmittel für die Reduktion des Platins hinzufügt, beispielsweise Hydrazinhydrat, Ascorbinsäure, Formaldehyd oder Natriumformiat, dann alkalisch macht, beispielsweise durch Zugabe von Natronlauge oder Natriumcarbonat und schließlich langsam eine Platinsalz-Lösung, z.B. eine wäßrige H₂PtCl₆-Lösung, zutropft. Die Reihenfolge des Zusammenfügens von Aktivkohle-Träger, Wasser, wasserlöslichem Reduktionsmittel und alkalisch machendem Mittel kann auch anders sein.

Das wasserlösliche Reduktionsmittel und das alkalisch machende Mittel können jeweils z.B. als solches oder in wäßriger Lösung zugefügt werden.

Die Zutropfgeschwindigkeit der Platinsalz-Lösung wird so kontrolliert, daß das Platin sofort auf dem Aktivkohle-Träger abgeschieden und gleichzeitig zum Metall reduziert wird.

Nickel und/oder Kobalt können beispielsweise in Form einer wäßrigen Lösung ihrer Salze, z.B. der Nitrate, Chloride und/oder Sulfate, anschließend an die reduktive Abscheidung des Platins dem Gemisch zur

Katalysatorherstellung zugefügt werden. Bei dieser Arbeitsweise scheiden sich Nickel und/oder Kobalt in Form ihrer Hydroxide ab.

Die reduktive Abscheidung des Platins kann beispielsweise bei Temperaturen im Bereich von 0 bis 100 °C durchgeführt werden, Vorzugsweise arbeitet man bei 10 bis 30 °C.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung chloresubstituierter aromatischer Amine zeichnet sich durch eine hohe Selektivität aus. Es werden nur sehr wenig Nebenprodukte, z.B. TCAB, TCAOB und dehalogenierte aromatische Amine, gebildet. Der erfindungsgemäß zu verwendende Katalysator ist außerordentlich aktiv als bisher bekannte Katalysatoren. Das bedeutet, daß mit einer gegebenen Katalysatormenge mehr chloresubstituierte aromatische Amine hergestellt werden können oder zur Herstellung einer bestimmten Menge chloresubstituierter aromatischer Amine weniger Katalysator benötigt wird als bisher. Besonders stark ausgeprägt sind diese Vorteile bei der Hydrierung von 3,4-Dichlornitrobenzol zu 3,4-Dichloranilin.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren, die Edelmetalle auf einem Aktivkohle-Träger enthalten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Edelmetall auf dem Aktivkohle-Träger gleichzeitig abscheidet und reduziert. Als Edelmetalle kommen insbesondere Palladium und Platin in Frage. Gegebenenfalls können zusammen mit dem Edelmetall oder davor oder danach noch andere Metalle oder Metallverbindungen abgeschieden werden, z.B. Nickel, Kupfer, Blei, Wismut, Kobalt, Chrom oder Verbindungen davon.

Im einzelnen kann man das Verfahren so durchführen, wie oben für die Herstellung eines Platin und Nickel und/oder Kobalt enthaltenden Katalysators beschrieben.

Solche Edelmetallkatalysatoren können beispielsweise auch zur Reduktion von Nitronaphthalinen oder Nitrotoluolen verwendet werden.

In den folgenden Beispielen beziehen sich Angaben in Prozenten und Teilen auf das Gewicht, soweit nichts anderes angegeben ist.

Beispiele

I. Katalysatorherstellung

Beispiel I-1

Zu einer Suspension von 100 Teilen Aktivkohle in 600 Teilen deionisiertem Wasser wurde eine alkalische Reduktionslösung enthaltend 6 Teile Natronlauge und 6 Teile Hydrazinhydrat in 100 Teilen Wasser zugegeben. In diese Mischung wurde eine Lösung enthaltend 2,5 Teile Hexachloroplatin(IV)-Säure (entsprechend einem Teil Platin) in 100 Teilen Wasser innerhalb von 30 Minuten eingetropft und anschließend die Mischung weitere 60 Minuten gerührt. Danach wurde eine Lösung enthaltend 0,81 Teile Nickel(II)-chlorid-hexahydrat (entsprechend 0,2 Teilen Nickel) in 100 Teilen Wasser zugegeben und die Mischung weitere 30 Minuten nachgerührt. Die Katalysatorsuspension wurde anschließend filtriert und die zurückbleibende Katalysatorpaste mit deionisiertem Wasser gewaschen bis das Waschwasser neutral reagierte. Die so hergestellte Katalysatorpaste (285 Teile mit 35 % Feststoff) enthielt 1 % Platin und 0,2 % Nickel (gerechnet als Metalle, bezogen auf trockene Kohle).

Beispiel I-2 (Vergleichsbeispiel)

Zur Herstellung eines Katalysators nach bekannter Verfahrensweise wurde in eine Suspension von 100 Teilen Aktivkohle in 600 Teilen deionisiertem Wasser eine Lösung enthaltend 2,5 Teile Hexachloroplatin(IV)-Säure (entsprechend einem Teil Platin) in 100 Teilen Wasser innerhalb 30 Minuten zugetropft und anschließend die Mischung weitere 60 Minuten gerührt. Danach wurde eine alkalische Reduktionslösung enthaltend 6 Teile Natronlauge und 6 Teile Hydrazinhydrat in 100 Teilen Wasser zugegeben und die Mischung weitere 60 Minuten gerührt. Anschließend wurde eine Lösung enthaltend 0,81 Teile Nickel(II)-chlorid-hexahydrat (entsprechend 0,2 Teilen Nickel) in 100 Teilen Wasser zugegeben und die Mischung weitere 30 Minuten nachgerührt. Danach wurde die Katalysatorsuspension abfiltriert und die zurückbleibende Katalysatorpaste mit deionisiertem Wasser gewaschen bis das Waschwasser neutral reagierte. Die Katalysatorpaste enthielt 1 % Platin und 0,2 % Nickel (gerechnet als Metalle und bezogen auf trockene Kohle).

Beispiel I-3

Zu einer Suspension von 100 Teilen Aktivkohle in 600 Teilen deionisiertem Wasser wurde eine alkalische Reduktionslösung enthaltend 6 Teile Natronlauge und 6 Teile Hydrazinhydrat in 100 Teilen Wasser zugegeben. In diese Mischung wurde eine Lösung enthaltend 2,5 Teile Hexachloroplatin(IV)-Säure (entsprechend einem Teil Platin) in 100 Teilen Wasser innerhalb 30 Minuten eingetropt und anschließend die Mischung weitere 60 Minuten gerührt. Die Katalysatorsuspension wurde anschließend abfiltriert und die zurückbleibende Katalysatorpaste mit deionisiertem Wasser gewaschen bis das Waschwasser neutral reagierte. Die so hergestellte Katalysatorpaste (285 Teile enthaltend 35 % Feststoff) enthielt 1 % Platin bezogen auf trockene Kohle.

Beispiel I-4 (zum Vergleich)

Zur Herstellung eines Katalysators nach bekannter Verfahrensweise wurde in eine Suspension von 100 Teilen Aktivkohle in 600 Teilen deionisiertem Wasser eine Lösung enthaltend 2,5 Teile Hexachloroplatin(IV)-Säure (entsprechend einem Teil Platin) in 100 Teilen Wasser innerhalb 30 Minuten eingetropt und anschließend die Mischung weitere 60 Minuten gerührt. Danach wurde eine alkalische Reduktionslösung enthaltend 6 Teile Natronlauge und 6 Teile Hydrazinhydrat in 100 Teilen Wasser zugegeben und die Mischung weitere 60 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Katalysatorsuspension abfiltriert und die zurückbleibende Katalysatorpaste mit deionisiertem Wasser gewaschen bis das Waschwasser neutral reagierte. Die Katalysatorpaste enthielt 1 % Platin bezogen auf trockene Kohle.

II. Herstellung von chloresubstituierten aromatischen VerbindungenBeispiel II-1

Die Bezugszeichen beziehen sich auf Fig. 1.

Die verwendete Hydrierapparatur bestand aus mehreren hintereinander geschalteten rohrförmigen Reaktoren (9), (10) und (11), die zur Abführung der Reaktionswärme mit Kühlrohren versehen waren, dem Produktkühler (12), den Abscheidern (13) und (14) und der Gasumlaufpumpe (15), mit deren Hilfe ein Wasserstoffkreislauf hergestellt und aufrechterhalten wurde.

In kontinuierlicher Arbeitsweise wurden über die Zuführungen (1), (2), (3) und (4) die zu hydrierende chloresubstituierte aromatische Nitroverbindung (1), das Lösungsmittel (2), frisch zugefügter Katalysator (3) und gegebenenfalls Ammoniak (4) in den Kessel (7) gegeben und mit in einem Reaktionsprodukt-Wasser Lösungsmittel-Gemisch rückgeführtem Katalysator (5) vermischt.

Mittels Hochdruckpumpen (8) wurde das Gemisch anschließend in die Reaktoren (9) und (10) eingespeist und dort mit Wasserstoff (6), der in den Reaktor (9) zusammen mit rückgeführtem Wasserstoff eingebracht wurde, umgesetzt. Die Reaktionswärme wurde mit Kühlwasser abgeführt. Das die Reaktoren verlassende Produkt wurde im Kühler (12) gekühlt und in den Abscheidern (13) und (14) von der Gasphase abgetrennt. Die Gasphase wurde mittels der Umlaufpumpe (15) wieder dem Reaktor (9) zugeführt. Die aus dem Hochdruckraum über die Regelventile ausgeschleuste Lösung des chloresubstituierten aromatischen Amins wurde im Kessel (16) entgast und anschließend im Filter (17) vom Katalysator befreit. Die Lösung des chloresubstituierten aromatischen Amins gelangte danach zur Aufarbeitung (18). Der Katalysator wurde suspendiert in einem Reaktionsprodukt-Wasser-Lösungsmittel-Gemisch wieder über Leitung (5) dem nächsten Hydrieransatz zugeführt. Gegebenenfalls kann ein Teil dieser Suspension bei (19) aus dem Kreislauf herausgenommen werden.

In die Reaktoren der vorbeschriebenen Apparatur wurden pro Stunde kontinuierlich 2 500 kg 3,4-Dichlornitrobenzol, 4 200 kg eines Isopropanol/Wasser-Gemisches, das 15 % Wasser und 0,35 % Ammoniak enthielt, 0,1 kg frischer Katalysator hergestellt gemäß Beispiel I-1 und 2 000 kg 5 % gebrauchten Katalysator enthaltende Fertigproduktlösung als Mischung eingepumpt. Im Kreislauf befanden sich somit ständig 1 bis 2 % Katalysator und 0,1 bis 0,2 % Ammoniak.

Der Wasserstoffdruck wurde auf 100 bar gehalten und die Reaktionstemperatur auf 140 bis 150 °C eingeregelt. Das die Reaktoren verlassende Produkt war frei von 3,4-Dichlornitrobenzol.

Der pH-Wert der so erhaltenen Lösung von 3,4-Dichloranilin lag zwischen 9 und 12. Durch Destillation wurde das als Lösungsmittel verwendete Isopropanol/Wasser-Gemisch abgetrennt und ohne weitere Aufarbeitung wieder eingesetzt. Es enthielt Ammoniak. Verbrauchtes Ammoniak wurde durch Zugabe von gasförmigem Ammoniak in die Isopropanol-Lösung auf einen Gehalt von bis zu 0,35 Gew.-% ergänzt. Das nach weitgehender Abtrennung des Reaktionswassers in einer Scheideflasche abgetrennte rohe 3,4-

Dichloranilin enthielt 99,5 % 3,4-Dichloranilin, unter 20 ppm TCAB, unter 0,2 % Monochloraniline und unter 0,1 % Anilin. Der Gehalt an TCAOB lag unter 0,1 ppm. Das Produkt hatte einen Schmelzpunkt von 71,4 bis 71,6 °C.

Der Katalysatorverbrauch im Vergleich zum Verfahren gemäß der DE-OS 39 28 329 war um 60 % erniedrigt.

Beispiel II-2 (zum Vergleich)

Es wurde wie in Beispiel II-1 beschrieben gearbeitet jedoch wurde der Katalysator durch denjenigen hergestellt nach Beispiel I-2 ersetzt.

Das nach weitgehender Abtrennung des Reaktionswassers in einer Scheideflasche abgetrennte rohe 3,4-Dichloranilin enthielt 99 % 3,4-Dichloranilin, unter 50 ppm 3,3',4,4'-Tetrachlorazobenzol, jeweils unter 0,3 Gew.-% Monochloraniline und Anilin und unter 0,1 ppm 3,3',4,4'-Tetrachlorazoxybenzol und hatte einen Schmelzpunkt von 71,5 bis 71,6 °C.

Der Katalysatorverbrauch lag im Vergleich zu Beispiel II-1 um ca. 130 % höher.

Allgemeines zu den Beispielen II-3 bis II-7

Die katalytische Aktivität von verschiedenen Katalysatoren wurde nach einer standardisierten Methode bestimmt, bei der unter Druck in einem heizbaren Rührautoklaven aus Edelstahl das Edukt jeweils in Gegenwart eines Isopropanol/Wasser-Gemisches und Ammoniak hydriert wurde.

Es wurden zwischen 4 und 8 g Katalysator zur Hydrierung von 100 g Edukt, jeweils in 300 g Isopropanol/Wasser-Gemisch (enthaltend 15 % Wasser und 10 ml wäßrigen 25 %igen Ammoniak) eingesetzt.

Der Autoklav wurde mit Wasserstoff gespült und bei Raumtemperatur auf einen Wasserstoffdruck von 100 bar eingestellt. Nach Dichtigkeitsprüfung wurden gleichzeitig der Rührer und die Heizung eingeschaltet.

Die Absorption des Wasserstoffs begann sofort unter schnellem Absinken des Wasserstoffdrucks und unter Anstieg der Reaktionstemperatur.

Nach jedem Abfallen des Wasserstoffdrucks auf 50 bar wurde erneut Wasserstoff bis auf 100 bar aufgedrückt. Die Absorption von Wasserstoff war nach einer Reaktionszeit von 5 bis 6 Minuten und einer Wasserstoffaufnahme von 160 bar beendet. Um eine vollständige Reduktion der Nitroverbindungen sicherzustellen, wurde das auf 100 °C erhitzte Reaktionsgemisch noch 20 Minuten bei 100 °C und einem Wasserstoffdruck von 100 bar nachgerührt.

Danach wurde unter Rühren bis auf 30 °C abgekühlt und die erhaltene Lösung aromatischer Amine vom Katalysator abfiltriert (Fahrt 1).

Der abfiltrierte Katalysator wurde nochmal für weitere Hydrierungen nach oben beschriebener Arbeitsweise eingesetzt (Fahrt 2 und weitere).

Die filtrierte Aminlösung aus der ersten Fahrt und die filtrierte Aminlösung aus den folgenden Fahrten wurden mittels Gaschromatographie und/oder Hochdruckflüssigkeitschromatographie hinsichtlich der Bildung von unerwünschten Nebenprodukten untersucht.

Beispiel II-3

Eingesetzt wurde 2,4-Chlornitrotoluol, 8 g Katalysator hergestellt gemäß Beispiel I-3 und 10 ml 25 %ige wäßrige Ammoniaklösung. Der Katalysator wurde 7 mal wiederverwendet (8 Fahrten). Nach jeder Fahrt wurde mittels Gaschromatographie die Reinheit des hergestellten 2,4-Chlortoluidins und sein Gehalt an p-Toluidin bestimmt. Die Reinheit des 2,4-Chlortoluidins lag zwischen 99,2 und 99,4 %, der Gehalt an p-Toluidin zwischen 0,32 und 0,49 %.

Beispiel II-4 (zum Vergleich)

Es wurde verfahren wie in Beispiel II-3, jedoch wurde Katalysator hergestellt nach Beispiel I-4 eingesetzt. Die Reinheit des 2,4-Chlortoluidins lag zwischen 98,2 und 99,2 %, der Gehalt an p-Toluidin zwischen 0,47 und 1,5 %.

Beispiel II-5

Es wurde verfahren wie in Beispiel II-4, jedoch wurde der Katalysator erhalten nach Beispiel I-1 eingesetzt. Es wurden 6 Fahrten durchgeführt. Die Reinheit des 2,4-Chlortoluidins lag zwischen 99,2 und 99,3 %, der Gehalt an p-Toluidin zwischen 0,33 und 0,36 %.

Beispiel II-6

Eingesetzt wurden o-Nitrochlorbenzol und 4 g Katalysator hergestellt nach Beispiel I-3. Es wurden 2 Fahrten durchgeführt. Die Reinheit des erhaltenen o-Chloranilins lag zwischen 98,4 und 99 %, der Gehalt an Anilin unter 1 %.

Beispiel II-7 (zum Vergleich)

Es wurde verfahren wie in Beispiel II-6, jedoch wurde der Katalysator hergestellt nach Beispiel I-4 eingesetzt. Die Reinheit des erhaltenen o-Chloranilins lag zwischen 96,2 und 97 %, der Gehalt an Anilin zwischen 2,9 und 3,4 %.

Beispiel II-8

Es wurde verfahren wie in Beispiel II-3 beschrieben, jedoch wurden als Edukt 100 g 1-Nitronaphthalin und 4 g des nach Beispiel I-1 hergestellten Katalysators eingesetzt. Es wurde ohne Ammoniak-Zusatz hydriert. Der Katalysator wurde einmal zurückgeführt (insgesamt 2 Fahrten). Die Reinheit des erhaltenen 1-Naphthylamins lag zwischen 99,1 und 99,3 %.

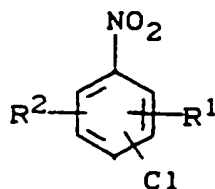
Beispiel II-9

Es wurde verfahren wie in Beispiel II-3 beschrieben, jedoch wurden als Edukt 80 g eines Gemisches aus o- und p-Dinitrotoluol und 4 g des nach Beispiel I-1 hergestellten Katalysators eingesetzt. Es wurde ohne Ammoniak-Zusatz hydriert. Der Katalysator wurde 3 mal zurückgeführt (insgesamt 4 Fahrten).

Die Reinheit des erhaltenen Toluylendiamins lag zwischen 99,2 und 99,25 %, der Gehalt an Hexahydro-TDA lag zwischen 0,002 und 0,005 %.

Patentansprüche

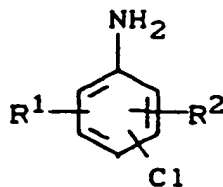
- Verfahren zur Herstellung von chloresubstituierten aromatischen Aminen durch Hydrierung von chloresubstituierten aromatischen Nitroverbindungen in Gegenwart eines Katalysators, der Platin und Nickel und/oder Kobalt auf einem Aktivkohle-Träger enthält, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung des Katalysators das Platin auf dem Aktivkohle-Träger gleichzeitig abgeschieden und reduziert worden ist.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man chloresubstituierte aromatische Nitroverbindungen der Formel (I)



(I),

in der

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und jeweils Wasserstoff, Methyl oder Chlor bedeuten, hydriert und so chloresubstituierte aromatische Amine der Formel (II) erhält



(II),

in der

R¹ und R² die bei Formel (I) angegebene Bedeutung haben.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der eingesetzte Katalysator 0,3 bis 7 Gew.-% Platin und, bezogen auf Platin, 1 bis 100 Gew.-% Nickel und/oder Kobalt enthält.

4. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators der Platin auf einem Aktivkohle-Träger enthält, dadurch gekennzeichnet, daß man den Aktivkohle-Träger zunächst in Wasser anschlämmt, dann ein wasserlösliches Reduktionsmittel für die Reduktion des Platins hinzufügt, dann alkalisch macht und schließlich langsam eine Platinsalz-Lösung zutropft.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zutropfgeschwindigkeit der Platinsalz-Lösung so kontrolliert wird, daß das Platin sofort auf dem Aktivkohle-Träger abgeschieden und gleichzeitig zu Metall reduziert wird.

6. Verfahren nach Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Nickel und/oder Kobalt in Form einer wäßrigen Lösung ihrer Salze anschließend an die reduktive Abscheidung des Platins dem Gemisch zur Katalysatorherstellung zufügt.

7. Verfahren nach Ansprüchen 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die reduktive Abscheidung des Platins bei Temperaturen im Bereich 0 bis 100 °C durchgeführt wird.

8. Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren, die Edelmetalle auf einem Aktivkohle-Träger enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man das Edelmetall auf dem Aktivkohle-Träger gleichzeitig abscheidet und reduziert.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zum Edelmetall noch andere Metalle oder Metallverbindungen abgeschieden werden.

10. Verwendung von Edelmetallkatalysatoren hergestellt gemäß Ansprüchen 8 oder 9 für Reduktion von Nitronaphthalinen oder Nitrotoluolen.

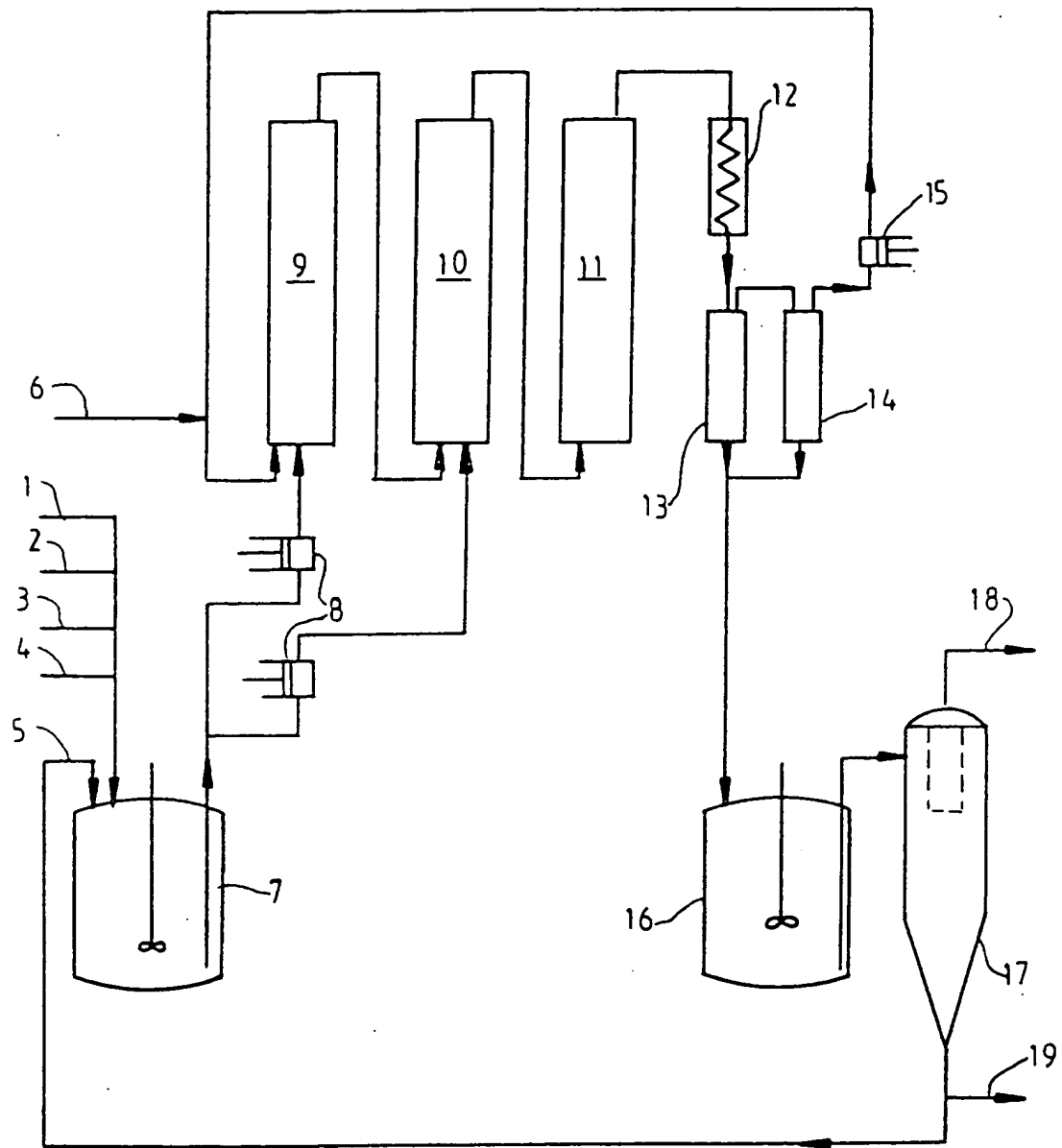


FIG. 1



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 6617

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
A, D	DE-A-39 28 329 (BAYER A.G.) * Seite 2, Zeile 65 - Seite 3, Zeile 13; Ansprüche *	1-9	C07C209/36 B01J21/18 B01J23/42 B01J23/89
A	EP-A-0 174 563 (BAYER AG) * Seite 4, Zeile 8 - Zeile 19; Ansprüche *	4-10	
A	EP-A-0 002 651 (UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION) * Seite 1 - Seite 2 *	4-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			C07C B01J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort DEN HAAG		Abschließdatum der Recherche 27. Januar 1994	Prüfer Sanchez y Garcia, J
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	